



TITLE:

# Study on Metalated and Cross-Conjugated Expanded Porphyrins( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Naoda, Koji

---

CITATION:

Naoda, Koji. Study on Metalated and Cross-Conjugated Expanded Porphyrins. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20200>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士（理 学）	氏名	直田 耕治
論文題目	Study on Metalated and Cross-Conjugated Expanded Porphyrins (環拡張ポルフィリンの金属錯体及び交差共役系環拡張ポルフィリンに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、主に新規金属錯体の合成及び交差共役系の導入という分子設計指針に基づき、従来にない新しい電子系を有する環拡張ポルフィリンの創出を目指し研究を行った成果についてまとめたものである。緒論（第一章）を含めた八章より成っている。</p> <p>第二章では、<math>26\pi</math>ヘキサフィリンの金単核錯体及び二核錯体の選択的な合成、ならびに二核錯体へのホスフィンの位置選択的な付加反応に関して述べている。金錯体の反応条件において、添加物としてリン酸銀(I)を用いると単核錯体が選択的に得られることを見出し、最高68%の収率で合成することに成功した。一方、炭酸銀(I)を用いると二核錯体が選択的に得られ、最高51%の収率で合成することができた。また<math>26\pi</math>ヘキサフィリン金二核錯体に対して、トリフルオロ酢酸存在下、1当量のトリフェニルホスフィンを作用させたところ、位置選択的にトリフェニルホスフィンが付加した<math>28\pi</math>ヘキサフィリンが得られることを見出した。続けてジホスフィンを用いたヘキサフィリンの二量化にも成功したが、ジホスフィンを介したヘキサフィリン同士の電子的相互作用はほとんど見られなかった。</p> <p>第三章では、アントラセンが縮環したヘキサフィリンの合成と物性について述べている。アントラセン縮環ヘキサフィリンはアントラセン置換<math>26\pi</math>ヘキサフィリンの金二核錯体をDDQ及び<math>\text{Sc}(\text{OTf})_3</math>で酸化することで得られた。この分子は拡張された<math>\pi</math>共役系に起因して、近赤外光の吸収（1467 nm, <math>108,500\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}</math>）、7段階の可逆な酸化還元波、狭いHOMO-LUMOギャップ（0.79 eV）を示した。</p> <p>第四章では、<math>26\pi</math>及び<math>28\pi</math>ヘキサフィリンならびに<math>36\pi</math>オクタフィリンのイリジウム錯体の合成と物性に関して述べている。イリジウム錯体は各環拡張ポルフィリンに対して<math>[\text{IrCl}(\text{cod})]_2</math>を塩基存在下で作用させることで得られた。各錯体の電気化学測定の結果、イリジウム錯化により各環拡張ポルフィリンの酸化電位が減少することが明らかになった。また、分子内縮環反応によって、ヒュッケル芳香族性を示す<math>26\pi</math>ヘキサフィリン金-イリジウム複核錯体をヒュッケル反芳香族性を示す<math>28\pi</math>ヘキサフィリンの錯体へ変換することにも成功し、安定であることも確認した。</p> <p>第五章では、交差共役系ヘキサフィリンとそのロジウム錯体について述べている。交差共役系ヘキサフィリンはキノン誘導体をヘキサフィリンに導入することで実現した。フリーベース体は交差共役系とメビウス芳香族性を示す<math>28\pi</math>環状共役系の2つの酸化状態を取ることが明らかになった。一方、ロジウム錯体は3つの安定な酸化状態を取ることが示された。特に中間の酸化状態におけるヘキサフィリンは、<math>26\pi</math>環状共役系の双性イオン構造の寄与が存在し、ヒュッケル芳香族性を示した。</p>			

第六章では、ジラジカル性を示すキノノイド型ポルフィリン及びヘキサフィリンについて述べている。ジラジカル性はキノン誘導体が末端に結合したキノノイド型オリゴチオフェンをメゾ位の置換基として用いることで発現した。ジラジカル性を示すポルフィリンは磁化率が大きく、キノノイド型構造におけるジラジカル性は99%と見積もられた。しかしその安定性は低く、空気中での分解が観測された。一方、ジラジカル性を示すヘキサフィリンは85%のジラジカル性を有するものの、空気中で安定であることが示された。これは不対電子が分子全体へ非局在化することで熱力学的に安定化されたためであると考えられる。またこのヘキサフィリンは近赤外光の吸収(1175 nm, 88,100 mol<sup>-1</sup>·L·cm<sup>-1</sup>)、9段階の可逆な酸化還元波、狭いHOMO-LUMOギャップ(0.69 eV)を示した。

第七章では、分子内に2つの双性イオン構造を有する28πヘキサフィリンについて述べている。この分子は2つの4-*N*-メチルピリジニウム基を有する28πヘキサフィリンのNHを脱プロトン化することで得られた。構造解析の結果、分子内水素結合によりダンベル型構造を取っており、ヒュッケル反芳香族性を示すことを明らかにした。またトリフルオロ酢酸を添加することで、元のメビウス芳香族性を示すヘキサフィリンへ変化することも確認した。

第八章では、2つの2-ピリジル基が置換した28πヘキサフィリン及びパラジウム錯体の合成ならびにプロトン化に関して述べている。2-ピリジル置換28πヘキサフィリンはダンベル型構造をとっており、ヒュッケル反芳香族性を示した。パラジウム錯化を検討したところ、二種類の錯体を得られ、一方は同様の構造でヒュッケル反芳香族性を示したが、もう一方は著しく歪んだ構造によって芳香族性を示さなかった。またフリーベース体をメタンスルホン酸によりプロトン化したところ、構造変化してメビウス芳香族性を示すことが明らかになった。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、環拡張ポルフィリンの金属錯体及び交差共役系環拡張ポルフィリンに関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. ヘキサフィリンの金錯化において、添加剤としてリン酸銀(I)を用いた場合には単核錯体が選択的に生成し、炭酸銀(I)を用いた場合には二核錯体が選択的に生成することを見出した。また、この二核錯体に対してトリフルオロ酢酸存在下、トリフェニルホスフィンを作用させることで、位置選択的にトリフェニルホスフィンが付加した錯体が得られることを明らかにした。
2. アントラセンが縮環したヘキサフィリンの合成に成功した。このヘキサフィリンは近赤外領域における鋭い吸収帯や7段階の可逆な酸化還元波を示すことを見出した。
3. ヘキサフィリン及びオクタフィリンのイリジウム錯体の合成に成功し、イリジウムの導入により錯体の電子密度が増大することが示された。また、ヘキサフィリンにおいて分子内縮環反応によって安定なヒュッケル反芳香族性を示す錯体を得ることに成功した。
4. 交差共役系ヘキサフィリン及びそのロジウム錯体の合成に成功した。ロジウム錯体は3つの安定な酸化状態を取り、特に中間の酸化状態において、双性イオン構造の共鳴構造が存在することを示した。
5. ジラジカル性を有するキノノイド型ポルフィリン及びヘキサフィリンの合成に成功した。ポルフィリンは空気中で徐々に分解したが、ヘキサフィリンは空気中でも安定であることを確かめた。このヘキサフィリンは近赤外領域における吸収帯や9段階の可逆な酸化還元波、狭い HOMO-LUMO ギャップを有することを明らかにした。
6. 分子内に2つの双性イオン構造を有するヘキサフィリンの合成に成功した。このヘキサフィリンはヒュッケル反芳香族性を示し、トリフルオロ酢酸でプロトン化することでメビウス芳香族性を示すヘキサフィリンへ構造変化することも確かめた。
7. 2-ピリジル基が置換したヘキサフィリンを合成した。パラジウム錯化により2種類の錯体が生成し、一方はフリーベース体と同様にヒュッケル反芳香族性を示したが、もう一方は歪んだ構造のために芳香族性を示さなかった。またメタンスルホン酸によるプロトン化によって、メビウス芳香族性を示す分子への変換にも成功した。

以上のように本論文は、主に金属錯化ならびに交差共役系の導入によって新規環拡張ポルフィリンを合成し、その物性を解明した研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降